

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-132691

⑤ Int. Cl.⁴D 06 P 5/06
3/62
3/66

識別記号

庁内整理番号

8018-4H
6785-4H
6785-4H

④ 公開 昭和61年(1986)6月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 耐塩素堅牢度向上剤

⑦ 特 願 昭59-249900

⑧ 出 願 昭59(1984)11月26日

⑨ 発 明 者 恒 川 富 志 男 守山市播磨田町705-85

⑩ 発 明 者 福 西 彬 大津市大平2-12-16

⑪ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

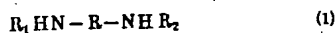
明 細 書

1. 発明の名称

耐塩素堅牢度向上剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中 R は炭素数 2~10 の 2 価の脂肪族炭化水素基または炭素数 6~10 の 2 価の芳香族炭化水素基である。R₁および R₂ はそれぞれ独立に H、炭素数 1~8 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である。)で示されるジアミノ化合物〔A〕と脂肪族または芳香族ジカルボン酸〔B〕とのアミド化合物〔C〕からなることを特徴とする直接染料または反応性染料によるセルロース系繊維染色物の耐塩素堅牢度向上剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐塩素堅牢度向上剤に関するものである。

〔従来の技術〕

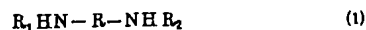
従来、直接染料または反応性染料を用いてセルロース系繊維染色物を得るさい、良好な耐塩素堅牢度をもつ染色物を得るため、ジアリルアミン塩酸塩のポリマーを使用する技術がある(たとえば特公昭 57-48671 号公報)。しかしこの場合耐塩素堅牢度は充分でない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、直接染料または反応性染料を用いてセルロース系繊維染色物を得るさい、すぐれた耐塩素堅牢度向上効果を有する耐塩素堅牢度向上剤につき検討した結果本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は一般式



(式中 R は炭素数 2~10 の 2 価の脂肪族炭化水素基または炭素数 6~10 の 2 価の芳香族炭化水素基である。R₁および R₂ はそれぞれ独立に H、炭素数 1~8 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基である。)で示されるジアミノ化合物〔A〕と脂肪族または芳香族ジカルボン酸〔B〕とのアミド化合物

物〔C〕からなることを特徴とする直接染料または反応性染料によるセルロース系繊維染色物の耐塩素堅牢度向上剤である。

一般式(1)中Rの炭素数2～10の2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖または分岐のものたとえばエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基およびヘキサメチレン基があげられる。また炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基としては、オルト、メタまたはパラフェニレン基、メタまたはパラキシリレン基があげられる。これらのうち好ましいものは炭素数2～10の2価の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましいものはエチレン基およびプロピレン基である。

Rの炭素数が11以上になるとアミド化合物〔C〕の水溶性が低下しまた耐塩素堅牢度向上効果も低下する。

一般式(1)のR₁およびR₂の炭素数1～3のアルキル基としては直鎖または分岐のものたとえばメチル基、エチル基、およびプロピル基があげられる。

これらのうち好ましいものはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、N-メチルエチレンジアミンおよびN-ヒドロキシエチルエチレンジアミンであり、特に好ましいものはエチレンジアミンおよびプロピレンジアミンである。

本発明における脂肪族または芳香族ジカルボン酸〔B〕としては不飽和脂肪族ジカルボン酸たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびメサコン酸；飽和脂肪族ジカルボン酸たとえばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、およびアジピン酸；および芳香族ジカルボン酸たとえばフタル酸およびテレフタル酸があげられる。これらのうち好ましいものは不飽和脂肪族ジカルボン酸であり、特に好ましいものはマレイン酸、フマル酸およびイタコン酸（特にマレイン酸およびイタコン酸）である。

ジアミノ化合物〔A〕と脂肪族または芳香族ジカルボン酸〔B〕とのアミド化合物において〔A〕と〔B〕を反応させる場合のモル比は通常1：0.1～2 好ましくは0.2～1.5 である。

炭素数1～8のヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシエチル基および2-ヒドロキシプロピル基があげられる。

R₁、R₂のうち好ましいものはH、メチル基およびヒドロキシエチル基であり、特に好ましいものはHである。

R₁、R₂の炭素数が4以上になるとアミド化合物〔C〕の水溶性が低下し、また耐塩素堅牢度向上効果も低下する。

一般式(1)で示されるジアミノ化合物〔A〕を具体的に示すとアルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、ヒドロキシル基含有アルキレンジアミンたとえばN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、芳香族ジアミンたとえばフェニレンジアミンおよび芳香脂肪族ジアミンたとえばキシリレンジアミンがあげられる。

アミド化合物〔C〕を得る方法としては〔A〕に対して脂肪族ジカルボン酸またはその無水物（好ましくは無水物）を発熱に注意しながら通常100℃以下好ましくは80℃以下の温度で徐々に投入しその後80～250℃、好ましくは100～200℃に加熱反応させる。加熱時間は通常2～8時間、好ましくは3～6時間である。その反応のさい生成する水を留去しながら反応を行なうのが好ましい。また反応後未反応の〔A〕が残留している場合は、必要により減圧または常圧下で留去してもよい。反応は窒素雰囲気下で行なうと得られるアミド化合物〔C〕の着色が軽減される。

得られるアミド化合物〔C〕は通常淡黄色～褐色の固状～ペースト状のものである。

アミド化合物〔C〕の例としては下記があげられる。

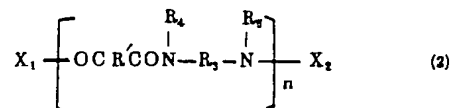
(C-1) エチレンジアミンとマレイン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

(C-2) プロピレンジアミンとマレイン酸（モル比1：1）とのアミド化合物

(C-3) エチレンジアミンとフマル酸 (モル比 1:1.1) とのアミド化合物

(C-4) エチレンジアミンとイタコン酸 (モル比 1:0.5) とのアミド化合物

本発明におけるアミド化合物〔C〕は一般式



(式中 X_1 は $\text{HO}-$, $\text{R}_1\text{HN}-\text{R}-\text{NR}_2-$ または $\text{R}_2\text{HN}-\text{R}-\text{NR}_1-$; X_2 は H または $-\text{COR}'\text{COOH}$; R' は脂肪族または芳香族ジカルボン酸残基; R_3 , R_4 および R_5 は一般式(1)中の R , R_1 および R_2 と同様の基; n は1以上の整数である。)で表わすことができる。

R' が不飽和ジカルボン酸の残基 (たとえば $-\text{RC}=\text{CR}-$ (但し R'' は H , R''' は H または CH_3) または $\text{CH}_2=\text{C}-$) の場合、 R' の一部または全部が不飽和結合にアミンがマイケル付加した不飽和ジカルボン酸残基 $\left[-\text{R}''\text{CH}(\text{X}_3)-\text{CR}'''- \right]$ または $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{X}_3)-$ (但し

X_3 は $\text{R}_1\text{HN}-\text{R}-\text{NR}_2-$ または $\text{R}_2\text{HN}-\text{R}-\text{NR}_1-$ である。)に置き換わつていてもよい。

マイケル付加していない化合物とマイケル付加した化合物は、混在していてもよい。堅牢度向上剤中には未反応の〔A〕および〔B〕を含有したものであつてもよい。

本発明の向上剤はセルロース系繊維染色物の後処理に使用される。セルロース系繊維としては木綿、麻などのような天然繊維およびビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨンなどのような再生繊維をあげることができる。また、上記繊維と他の天然繊維 (たとえば羊毛、絹)、または合成繊維 (たとえばポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリアクリル繊維、アセテート繊維) などとの混紡交編織物でもよい。繊維形体としては、わた、トウ、テープ、チーズ、ケーキ、布帛、紐糸などいづれでもよい。

本発明における繊維染色物は直接染料または反応性染料で染色されるが、直接染料または反応性染料としてはセルロース系繊維の染色に一般に使

用されているものでよく、たとえば新版染料便覧〔有機合成協会編、丸善刊〕、第315～390頁、第881～934頁に記載の染料があげられる。

本発明においてセルロース系繊維染色物の耐塩素堅牢度向上剤の使用方法としてはたとえばアミド化合物〔C〕を水溶液または、親水性有機溶剤 (メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジメチルホルムアミドなど) 溶液あるいは水と親水性有機溶剤の混合溶液の形にし、溶液のPHを調整し、染色物に浸漬、噴霧、塗付等により含浸させてから水洗あるいは水洗することなく乾燥する方法がある。

向上剤含有処理浴の濃度は一般に0.03～15重量% (固形分)、好ましくは0.05～12重量% (固形分) である。なお、処理浴のPHはその加工の目的により8～11の範囲内で自由に選択できる。

処理はセルロース系繊維染色物に対して向上剤の付着量が一般に0.01～15重量% (固形分)、好ましくは0.05～10重量% (固形分) になるようにして行うことができる。付着量が0.01重量%未満

(固形分) では耐塩素堅牢度の向上効果に乏しくまた10重量% (固形分) を越えた場合には染色物の風合が固くなつたり、変色したりする場合があり、さらにこれ以上の効果はえられず不経済である。また、処理の際の浴比は一般に8～100である。処理は3℃以上、好ましくは10～95℃で行うことができる。処理温度を3℃未満で行つた場合はその処理溶液の粘度が高くなつたり、均一溶液がえられなくなる場合がある。また処理が95℃より高くなると付着斑が起りやすくなる。処理後、水洗 (またはソービングまたは直ちに)、乾燥する。

本発明の向上剤には必要により、消泡剤、仕上剤 (平滑剤、柔軟剤など) 硫酸銅、酢酸銅などの金属塩、螢光染料、染料固着剤 (たとえば特願昭56-34950号、同一34951号、同一36217号、同一36218号の記載のもの) などの他の成分を含有させることができる。また向上剤処理の際に併用することもできる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～10

本発明の耐塩素堅牢度向上剤

〔実施例1〕エチレンジアミンとマレイン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例2〕エチレンジアミンとマレイン酸（モル比1：0.75）とのアミド化合物

〔実施例3〕エチレンジアミンとイタコン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例4〕エチレンジアミンとフマル酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例5〕プロピレンジアミンとマレイン酸（モル比1：1）とのアミド化合物

〔実施例6〕プロピレンジアミンとイタコン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例7〕エチレンジアミンとコハク酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例8〕エチレンジアミンとアジピン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

乾燥：110℃、2分

それぞれの処理布について下記耐塩素堅牢度試験を行つた結果を第1表に示した。

（耐塩素堅牢度試験）

次亜塩素酸ソーダの有効塩素50ppmの水溶液を作成し、20℃で4時間浸漬し（浴比1：100）、ついで流水洗し、乾燥した。試験布の変退色を変退色用グレースケールにて判定した（級）。

第1表

耐塩素堅牢度向上剤	耐塩素堅牢度(級)	耐塩素堅牢度向上剤	耐塩素堅牢度(級)
実施例1	4-5	実施例7	4
2	4-5	8	4
8	4-5	9	4
4	4-5	10	4
5	4-5	比較例1	3-4
6	4-5	未処理	3

第1表の結果から明らかなように本発明の耐塩素堅牢度向上剤はいずれも比較例1の耐塩素堅牢度向上剤よりも良好な耐塩素堅牢度向上効果を示

〔実施例9〕N-メチルエチレンジアミンとマレイン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

〔実施例10〕N-ヒドロキシエチルエチレンジアミンとマレイン酸（モル比1：0.5）とのアミド化合物

比較例1

従来の耐塩素堅牢度向上剤

〔比較例1〕ジアリルアミン塩酸塩のポリマー試験例1

綿ブロード#60を常法により反応性染料カヤシオンレッドA-3B、5%o.w.f.〔日本化薬(株)製〕で印捺固着し、水洗することにより捺染された綿ブロード#60を下記処理条件に従つて実施例1～10および比較例1に示す耐塩素堅牢度向上剤を用いて処理した。

（処理条件）

処理溶液：耐塩素堅牢度向上剤 10g/l(固形分)

温度×時間：20℃、1バッドー1ニップ

絞り率：60%

した。

試験例2

綿ブロード#40を下記の直接染料でそれぞれ常法にて浸染染色することによつて得られた直接染料染色物を下記処理条件に従つて実施例1～10および比較例1の耐塩素堅牢度向上剤で処理し、その耐塩素堅牢度試験結果を第2表に示した。

（試験に供した直接染料）

染料名 染料濃度 染料メーカー名
 カヤスライトレッドF5B 2%o.w.f. 日本化薬(株)製
 カヤススブライエローRL 2%o.w.f. 〃
 ダイヤコットンファスト

スカーレット4BS 2%o.w.f. 三菱化成(株)製

（処理条件）

向上剤濃度：1g/l(固形分)

浴比：1：20

温度×時間：60℃×15分浸漬

水洗：流水洗、30秒

脱水、乾燥：遠心脱水 120℃×3分

第2表

染料名 耐塩素 堅牢度向上剤	染料名 カヤラズライトレッド F5B	染料名 カヤラズスライエロー RL	染料名 ダイアコントニアフアストスカーレット 4BS
実施例1	5	4-5	4-5
2	5	4-5	4-5
3	5	4-5	4-5
4	4-5	4-5	4
5	5	4-5	4-5
6	5	4-5	4-5
7	4-5	4	4
8	4-5	4	4
9	4-5	4	4
10	4-5	4	4
比較例1	4	3-4	3-4
未処理	3-4	3-4	3

第2表の結果から明らかなように本発明の耐塩素堅牢度向上剤はいずれも比較例1の耐塩素堅牢度向上剤よりも良好な耐塩素堅牢度向上効果を示した。

試験例3

綿メリヤスを下記の反応性染料でそれぞれ常法にて染色することによつて得られた反応性染料染色物を下記処理条件に従つて実施例1~10および比較例1の耐塩素堅牢度向上剤で処理し、その耐塩素堅牢度試験結果を第3表に示した。

(試験に供した反応性染料)

染料名	染料濃度	染料メーカー名
レバフィックスレッドE-4B	2%o.w.f	バイエル社製
スミフィックスブラ ブリリアントレッド3BF	2%o.w.f	住友化学(株)製
レバフィックス ゴールデンイエローE-G	2%o.w.f	バイエル社製
レマゾールブラックB	3%o.w.f	ヘキスト社製
カヤシオンターコイズEA	2%o.w.f	日本化薬(株)製

(処理条件)

向上剤濃度: 0.5g/l (固形分)

浴 比: 1:20

温度×時間: 50℃×10分浸漬

水 洗: 流水洗30秒

脱水, 乾燥: 遠心脱水 120℃×5分

第3表

染料名 耐塩素 堅牢度向上剤	染料名 レバフィックス レッドE-4B	染料名 スミフィックス ブリリアントレッド3BF	染料名 レバフィックス ゴールデンイエローE-G	染料名 レマゾール ブラックB	染料名 カヤシオン ターコイズEA
実施例1	5	5	4-5	4-5	4-5
2	5	5	4-5	4-5	4-5
3	5	5	4-5	4-5	4-5
4	4-5	5	4	4-5	4-5
5	5	5	4-5	4-5	4-5
6	5	5	4-5	4-5	4-5
7	4-5	4-5	3-4	4	4
8	4-5	4-5	3-4	4	4
9	4-5	4-5	3-4	4	4
10	4-5	4-5	3-4	4	4
比較例1	4	4	3	3-4	3-4
未処理	3	4	2-3	3	3

(単位:級)

第3表から明らかなように本発明の耐塩素堅牢度向上剤はいずれも比較例1の耐塩素堅牢度向上剤よりも良好な耐塩素堅牢度向上効果を示した。

〔発明の効果〕

本発明の耐塩素堅牢度向上剤は、直接染料または反応性染料によるセルロース系繊維染色物の耐塩素堅牢度を著しく向上させるという効果を奏する。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

